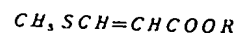


(54) AGENT FOR IMPARTING OR MODIFYING LASTING FRAGRANCE AND FLAVOR

(11) 61-10506 (A) (43) 18.1.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-104026 (22) 17.5.1985  
 (71) HASEGAWA KORYO K.K. (72) MASAHARU KUDOU(3)  
 (51) Int. Cl<sup>1</sup>. A61K7/46, A23L1/226, A23L1/235, C11D9/44

NEW MATERIAL:  $\beta$ -Methylthioacrylic acid ester of formula I (R is 2~10C alkyl or benzyl).

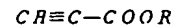


I

EXAMPLE: Ethyl  $\beta$ -methylthioacrylate.

USE: Agent for imparting or modifying lasting fragrance or flavor. It has unique flavor having excellent durability as a fragrance or flavor component having fruity key flavor, especially the flavor of plum and grape.

PREPARATION: The compound of formula I can be prepared by contacting propiolic acid with an alcohol in the presence of an acid catalyst, and contacting the resultant propiolic acid ester of formula II with methyl mercaptan of formula  $CH_3SH$  if necessary in the presence of a reaction accelerator.



II

(54) CAPSULE AND ITS PRODUCTION

(11) 61-10508 (A) (43) 18.1.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 59-131790 (22) 26.6.1984  
 (71) MITSUBISHI ACETATE K.K. (72) YOSHIHIKO NAGAKURA  
 (51) Int. Cl<sup>1</sup>. A61K9/48, A61J3/07

PURPOSE: To provide a capsule composed of a base containing a polyhydric alcohol and polysaccharides including carrageenan, soluble completely in water, exhibiting excellent flexibility, having thin wall thickness, and giving no unpleasant feeling to the palate.

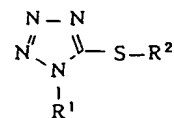
CONSTITUTION: The objective capsule is composed of a base containing (A) carrageenan or a combination of  $\geq 20$ wt% carrageenan and other polysaccharides (preferably galactomannan, especially locust bean gum) and (B) a polyhydric alcohol (preferably glycerol). The capsule can be prepared by (1) dissolving the polysaccharides including carrageenan in an aqueous solution of the polyhydric alcohol having a water/alcohol ratio of 95/5~40/60, to give a solution having a concentration of  $\leq 30$ wt%, preferably 0.5~15wt%, (2) forming a sheet from said solution, (3) heating the sheet above its melting point and punching the sheet in the form of a concave, and (4) welding two concaves together and drying the hollow product.

(54) RADIOSENSITIZER FOR HYPOXIC CELL

(11) 61-10511 (A) (43) 18.1.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 59-132450 (22) 26.6.1984  
 (71) SUMITOMO KAGAKU KOGYO K.K. (72) EIICHI KANOU(4)  
 (51) Int. Cl<sup>1</sup>. A61K31/41//C07D257/04

PURPOSE: To provide the titled sensitizer containing a specific 5-thiotetrazole derivative or its salt as an active component, having excellent radiosensitizing effect to a radiation resistant hypoxic cell causing the recurrence of tumor after radiotherapy, and having low side effect.

CONSTITUTION: The objective radiosensitizer for hypoxic cell can be prepared by using the 5-thiotetrazole derivative of formula [R<sup>1</sup> is lower alkyl, phenyl, etc.; R<sup>2</sup> is lower alkyl or -A<sup>2</sup>-COR<sup>4</sup> (A<sup>2</sup> is lower alkylene; R<sup>4</sup> is OH, lower alkoxy, etc.)] or its salt, e.g. 2-[(1-methyl-1,2,3,4-tetrazol-5-yl)thio]acetic acid methyl ester, as an active component. The intermediate cell of tumor under a hypoxic environment is resistant to radiation, and causes the recurrence of tumor after radiotherapy. The compound of formula has strong radiosensitizing activity to hypoxic cell, and excellent tissue transferability and solubility in water, is resistant to inactivation by metabolism, and has low side effect, and accordingly, the compound is useful as a radiosensitizer for hypoxic cell.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-10506

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月18日

A 61 K 7/46  
A 23 L 1/226  
C 11 D 9/44

7133-4C  
6904-4B  
6904-4B  
6660-4H

審査請求 有 発明の数 1 (全 9 頁)

⑮ 発明の名称 持続性香気香味賦与乃至変調剤

⑯ 特 願 昭60-104026

⑰ 出 願 昭54(1979)2月21日

⑱ 特 願 昭54-18289の分割

⑲ 発 明 者 工 藤 正 春 埼玉県大里郡岡部町大字岡里21の2  
⑲ 発 明 者 川 野 辺 恒 夫 川崎市中原区小杉陣屋町2丁目791  
⑲ 発 明 者 榑 原 英 公 横浜市港北区高田町1319  
⑲ 発 明 者 中 村 幹 夫 東京都文京区関口2-3-20  
⑳ 出 願 人 長谷川香料株式会社 東京都中央区日本橋本町四丁目九番地  
㉑ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

持続性香気香味賦与乃至変調剤

2 特許請求の範囲

下記式(I)



但し式中、RはC<sub>8</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基又は  
ベンジル基を示す、

で表わされるβ-メチルチオアクリル酸エステル  
類を有効成分として含有することを特徴とする持  
続性香気香味賦与乃至変調剤。

3 発明の詳細な説明

本発明は従来公知文献未記載のβ-メチルチオ  
アクリル酸エステル類の香料用途における利用に  
関する。

更に詳しくは、本発明は下記式(II)



但し式中、RはC<sub>8</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基又は  
ベンジル基を示す、

で表わされるβ-メチルチオアクリル酸エステル

類を有効成分として含有することを特徴とする持  
続性香気香味賦与乃至変調剤に関する。

従来、上記式(I)化合物を包含し得る広範な一般  
式で示されるβ-スルフェニルアクリル酸及びそ  
の誘導体に関して特開昭52-151121号の  
提案が知られている。しかしながら、この提案に  
は上記式(I)に包含され得る具体的化合物は全く例  
示されていないし、勿論、実施例も示されていな  
い。更に、この提案には、その広範な一般式化合  
物について、界面活性能、抗菌作用を有し、洗淨  
剤、殺菌剤、消毒剤等に用いることができると配  
載されているが、これら剤とは異質の作用効果の  
要求される香料用途に関しては、全然、言及され  
ていないし示唆もされていない。

本発明者等は、梅およびぶどう(巨峰)の香気  
乃至香味成分について研究を続けてきたが、従来、  
梅、ぶどう(巨峰)およびマルメロの香気乃至香  
味成分として全く未知で且つ又、従来文献未記載  
の上記式(II)に相当するβ-メチルチオアクリル酸  
エチル(ぶどう巨峰、梅)、β-メチルチオアク

リル酸ブチル(マルメロ、)、 $\beta$ -メチルチオアクリル酸イソブチル(マルメロ)、 $\beta$ -メチルチオアクリル酸イソアミル(マルメロ)などを、ぶどう(巨峰)およびマルメロの香氣乃至香味のキ・フレーバーとして、天然の梅、ぶどう(巨峰)およびマルメロから抽出分離することに成功し、且つこれらが容易に合成可能であることを発見した。更に上記化合物に関連して研究を続けた結果、従来文献未記載の上記式(1)に相当する $\beta$ -メチルチオアクリル酸のアルキルおよびアリール誘導体が、梅およびぶどう様の香氣、香味を有していることを発見し、且つこれら化合物を合成することに成功した。更に上記式(1)に包含される新規化合物は、優れた持続性香氣乃至持続性香味賦与剤もしくは持続性香氣もしくは持続性香味賦与剤として注目すべき化合物であつて、飲食物(嗜好品を包含する)、石鹸、洗剤、化粧品類、保健、衛生、医薬品などの広い利用分野において優れた持続性香氣香味賦与乃至賦調剤として有用であることを発見した。

アリール基を例示できる。

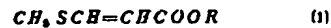
これら新規化合物の具体例としては(b)シス-、トランス- $\beta$ -メチルチオアクリル酸エチル、(c)シス-、トランス- $\beta$ -メチルチオアクリル酸プロピル、(d)シス-、トランス- $\beta$ -メチルチオアクリル酸ブチル、(e)シス-、トランス- $\beta$ -メチルチオアクリル酸イソブチル、(f)シス-、トランス- $\beta$ -メチルチオアクリル酸イソアミル、(g) $\beta$ -メチルチオアクリル酸2-エチルヘキシル、(h)シス-、トランス- $\beta$ -メチルチオアクリル酸ベンジルなどを例示できる。上記例示化合物の物理化学的性質は下記の通りである。

	$n_D^{20}$	沸 点
(b)	1.5149	70~75℃/2mmHg
(c)	1.5129	74~81℃/2mmHg
(d)	1.5088	98~102℃/2mmHg
(e)	1.5062	85~90℃/5mmHg
(f)	1.5029	91~94℃/1mmHg

従つて、本発明の目的は、新規な前記式(1) $\beta$ -メチルチオアクリル酸類を有効成分として含有する持続性香氣香味賦与乃至賦調剤を提供することにある。

本発明の上記目的及び更に多くの他の目的ならびに利点は以下の記載から一層明らかとなるであろう。

本発明の下記式(1)



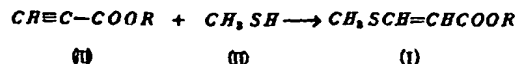
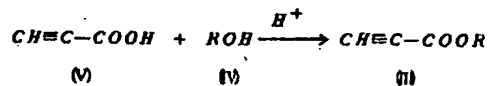
但し式中、Rは上記と同義、

で表わされる $\beta$ -メチルチオアクリル酸エステル類は、2つの幾何異性すなわちシスおよびトランスの形で存在できる。上記式(1)に包含される化合物のRの例としては、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、n-ペンチル、iso-ペンチル、ネオペンチル、1-メチルブチル、1,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、2-メチルブチル、2-エチルヘキシル、ベンジルなどの如き $C_2 \sim C_{10}$ アルキル及びC、

(g) 1.4962 115~123℃/1mmHg

(h) 1.5829 131~132℃/0.5mmHg

本発明の前記式(1)の $\beta$ -メチルチオアクリル酸エステル類は、例えば、下記式に示すようにして、容易に製造することができる。



(R=C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>アルキル基又はベンジル基)

上記式(1)の公知化合物プロピオリック酸エステルは、例えば、上記式に示したように、入手容易な式(V)プロピオリック酸を酸触媒の存在下にアルコールと接触せしめることにより、製造するか、もしくは水との共沸系不活性有機溶媒中で、生成した水を反応系外に留出させる共沸法により、容易に好収率で得ることができる。

上記エステル化反応に用いる酸触媒として、

例えば、硫酸、リン酸、塩酸、 $\alpha$ -トルエンスルホン酸などを例示できる。その使用量としては、プロピオリック酸に対して例えば約0.1~約1.0重量%程度、より好ましくは約0.2~約5重量%程度の使用量を例示できる。

該エステル化反応を、共沸系不活性有機溶媒中で行なう場合の不活性有機溶媒の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、イソプロピルベンゼンなどを挙げることができる。これらの溶媒の使用量には特別な制約はなく、反応操作に適した所望量を適当に選択して利用することができるが、プロピオリック酸に対して約0.5~約1.0重量倍、一層好ましくは約1~約5重量倍程度の使用量を例示できる。

又、上記エステル化反応において上記式(IV)アルコールの使用量としては、式(V)の化合物1モルに対して約1~約10モル程度、好ましくは約1.2~約5モル程度を例示できる。反応温度および反応時間は、使用するアルコール、触媒、溶媒の種類及び量などによつて適宜に変更できる。

必要量のメチルメルカプタンを徐々に吹き込むか、もしくは一度に吹き込んで行うことができ、その操作は必要に応じて適宜変更できる。

上記付加反応は、無極性溶媒の存在下で行うのが好ましい。このような溶媒の例としては、メタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼンなどの如き炭化水素類を挙げることができる。これらの溶媒は単独でもあるいは複数併用しても利用することができる。溶媒を使用する際の使用量には、特別な制約はなく、反応操作に適した所望量を適当に選択して利用することができるが、プロピオリック酸エステルに対して約0.2~約1.0重量倍、より好ましくは約0.5~約5重量倍程度である。

又、上記付加反応においては、一般的なラジカル開始剤が利用でき、その具体例としては、イソブチルニトリル、2,2-アゾビスイソブチルニトリル、アゾビスヘキサンカルボニル、テトラメチルエチルジスルフィドなどが例示できる。これらの反応促進剤の使用量はプロピオリック酸エ

ステル生成物は水中に投入し、目的物を必要に応じて適当な溶媒で抽出し、抽出溶媒層を中和、水洗し、溶媒を除去して、例えば蒸留して、式(II)化合物を得ることができる。

上記式(II)の新規化合物 $\beta$ -メチルチオアクリル酸エステルは、好ましくは上記式に示したように、上記式(III)公知化合物プロピオリック酸エステルを、必要により反応促進剤の存在下、不活性有機溶媒中もしくは溶媒不存在下に上記式(III)メチルメルカプタンと接触せしめることにより、容易に好収率で得ることができる。該反応は、所望により光照射下に行うこともできる。又、所望により、上記式(V)プロピオリック酸に前記式(III)メチルメルカプタンを接触せしめ、これをエステル化することにより前記式(II)化合物を得てもよい。

上記付加反応に際し、前記式(III)メチルメルカプタンの使用量は、前記式(III)プロピオリック酸エステル1モルに対して、例えば約1~約10倍モル程度、好ましくは約1~約5倍モル程度の範囲である。該反応は、プロピオリック酸エステル中に、

ステルに対して、例えば、約0.1~約2.0重量%程度、より好ましくは約0.5~約1.0重量%程度の範囲でよい。反応温度は例えば約5°~約100°程度、より好ましくは約10°~約50°程度である。反応時間も適当に選択でき、使用する反応促進剤、溶媒の種類及び量、反応温度などによつて適宜に変更できる。

反応生成物は水中に投入し、目的物を必要に応じて適当な溶媒で抽出し、抽出溶媒層を、例えば中和、水洗し、溶媒を除去し、例えば蒸留して式(II)化合物を得ることができる。

更に、前記プロピオリック酸にメチルメルカプタンを付加し、続いてエステル化する態様においても、上記の反応条件を適宜採用することができる。

本発明の前記式(II)化合物 $\beta$ -メチルチオアクリル酸エステル類は、持続性香気香味賦与乃至変調剤として、きわめて有用であることが発見された。これらの化合物は果実様、とくに梅およびぶどうのキイ・フレーバーもしくは類似の香気乃至味

成分として優れた持続性及びユニークな香味を有する。斯くして本発明によれば、前記式(1)の $\beta$ -メチルチオアクリル酸エステル類を有効成分として含有することを特徴とする持続性香気香味賦与乃至変調剤が提供できる。更に、この持続性香気香味賦与乃至変調剤を利用して、 $\beta$ -メチルチオアクリル酸エステル類を香気香味成分として含有することを特徴とする飲食物類； $\beta$ -メチルチオアクリル酸エステル類を香気成分として含有することを特徴とする石鹸、洗剤、化粧品類； $\beta$ -メチルチオアクリル酸エステル類を香気香味成分として含有することを特徴とする保健、衛生、医薬品類等を提供することができる。

例えば、ジュース類、果実酒類、乳飲料類、乳酸菌飲料類、炭酸飲料などの如き飲料類；アイスクリーム類、アイスキャンデー類の如き冷凍類；和、洋菓子類；ジャム類；パン類；チューインガム、コーヒー、ココア、紅茶、お茶などの如き嗜好物；を包含した各種の食品類、各種インスタント飲料乃至食品類などに、そのユニークな香気香

味を賦与できる適当量を配合した飲食物類を提供できる。又、例えば、シャンプー、ヘアリンス類、ヘアクリーム類、ボマード、その他の毛髪用化粧品基剤；化粧品類その他の化粧用洗剤類基剤などに、そのユニークな香気を賦与できる適当量を配合した化粧品類が提供できる。

更に又、洗濯用洗剤類、消毒用洗剤類、防臭洗剤類その他各種の保健・衛生用洗剤類；歯みがき、ティッシュユー、トイレットペーパーなどの各種の保健衛生材料類や医薬品類に、そのユニークな香気香味を賦与できる適当量を配合もしくは施用した保健・衛生・医薬品類を提供できる。

以下、本発明の実施の形態様についての実施例を示す。

参考例 1. プロピオリック酸エチルの合成：—

反応容器にエタノール 235g (5モル)、プロピオリック酸 70g (1モル)、濃硫酸 7g を仕込み、15～60℃の温度で10時間かきまぜながら反応を行つた。反応終了後、反応液を飽和食塩水中に注入し、塩化メチレンで抽出し、溶媒

層を水洗、重曹水溶液で洗浄し、溶媒を除去し、蒸留を行つてプロピオリック酸エチルを得た。このものは沸点 40°～43℃/25mmHg を有し、理論収率は 89.8% であつた。

参考例 2. プロピオリック酸ブチルの合成：—

反応容器にプロピオリック酸 35g (0.5モル)、ブチルアルコール 56g (0.75モル)、ベンゼン 100g、ナトリウムエンスルホン酸 1g を仕込み、還流下 6 時間かきまぜ反応を行つた。反応終点は理論量の水が留出した所を終点とした。反応終了後、反応液を飽和食塩水中に注入し、ベンゼンで抽出し、溶媒層を飽和重曹水溶液で中和、水洗して溶媒を除去し、蒸留を行つて沸点 88°～92℃/80mmHg を有するプロピオリック酸ブチル 58.72g を得た。

理論収率 93.2%

参考例 3. プロピオリック酸プロピルの合成：—

参考例 2 において、ブタノールのかわりにプロピルアルコールを使用し、参考例 2 と同様に行つて、対応するプロピオリック酸プロピルを得た。

このものは沸点 52°～57℃/20mmHg を有し、理論収率 88.7% であつた。

参考例 4. プロピオリック酸イソブチルの合成：—

参考例 2 において、ブチルアルコールのかわりにイソブチルアルコールを使用し、参考例 2 と同様に行つて、対応するプロピオリック酸イソブチルを 57g 得た。このものは沸点 58°～62℃/25mmHg を有し、理論収率 91% であつた。

参考例 5. プロピオリック酸イソアミルの合成：—

参考例 2 において、ブチルアルコールのかわりにイソアミルアルコールを使用し、参考例 2 と同様に行つて、対応するプロピオリック酸イソアミルを得た。このものは沸点 59°～63℃/11mmHg を有し、理論収率 92.5% であつた。

参考例 6. プロピオリック酸 2-エチルヘキシルの合成：—

参考例 2 において、ブチルアルコールのかわりに 2-エチルヘキシルアルコールを使用し、参考例 2 と同様に行つて、対応するプロピオリック酸 2-エチルヘキシルを 173g 得た。このものは

沸点  $86^{\circ} \sim 92^{\circ}\text{C} / 3\text{mmHg}$  を有し、理論収率  $95\%$  であつた。

参考例 7 プロピオリック酸ベンゾルの合成：—

参考例 2 において、ブチルアルコールのかわりにベンジルアルコールを使用し、参考例 2 と同様に行つて、対応するプロピオリック酸ベンゾルを  $140\text{g}$  得た。このものは沸点  $105^{\circ} \sim 110^{\circ}\text{C} / 3\text{mmHg}$  を有し、理論収率  $87.5\%$  であつた。

参考例 8  $\beta$ -メチルチオアクリル酸エチルの合成：—

反応容器にプロピオリック酸エチル  $98\text{g}$  (1 モル)、ヘキサン  $50\text{g}$ 、イソブチロニトリル  $1\text{g}$  を仕込み、メチルメルカプタン  $96\text{g}$  (2 モル) を吹き込みながら、 $10 \sim 20^{\circ}\text{C}$  でかきまぜ  $10$  時間反応を行つた。反応物を  $5\%$  ソーダ灰水溶液中に注入し、エーテルで抽出し、エーテルを除去後、減圧蒸留を行つて、対応する  $\beta$ -メチルチオアクリル酸エチル (構造は  $IR$ 、 $MS$  及び  $NMR$  により確認) を  $108\text{g}$  得た。このものの沸点は  $70^{\circ} \sim 73^{\circ}\text{C} / 2\text{mmHg}$  を有し理論収率  $74\%$ 。

参考例 9  $\beta$ -メチルチオアクリル酸プロピルの合成：—

参考例 8 において、プロピオリック酸エチルのかわりにプロピオリック酸プロピルを使用し、参考例 8 と同様に行つて、対応する  $\beta$ -メチルチオアクリル酸プロピル (構造は  $IR$ 、 $MS$  及び  $NMR$  により確認) を  $122\text{g}$  得た。このものの沸点は  $74^{\circ} \sim 81^{\circ}\text{C} / 2\text{mmHg}$  を有し、理論収率  $76\%$  であつた。

参考例 10

参考例 8 の方法に準じて表-1 に示した種々のプロピオリック酸エステルを使用し、各種の  $\beta$ -メチルチオアクリル酸エステルを得た。その結果を表-1 に示す。

表 - 1

出	原料	生成物	沸点	理論収率
1	プロピオリック酸アチル	$\beta$ -メチルチオアクリル酸アチル	$98^{\circ} \sim 102^{\circ}\text{C} / 2\text{mmHg}$	74.8
2	"	$\beta$ -メチルチオアクリル酸イソブチル	$85^{\circ} \sim 90^{\circ}\text{C} / 3\text{mmHg}$	69
3	"	$\beta$ -メチルチオアクリル酸イソアミル	$91^{\circ} \sim 94^{\circ}\text{C} / 1\text{mmHg}$	78.5
4	"	$\beta$ -メチルチオアクリル酸2-エチルヘキシル	$115^{\circ} \sim 123^{\circ}\text{C} / 1\text{mmHg}$	70.4
5	"	$\beta$ -メチルチオアクリル酸ベンジル	$131^{\circ} \sim 132^{\circ}\text{C} / 0.5\text{mmHg}$	65.8

## 実施例 1

グレープ様香気組成成分として下記の各成分 (重量部) を混合した。

アミルイソバレレート	8
シンナミルアルコール	5
シンナミルプロピオネート	6
シトラール	1
エチルアセテート	62
エチルベンゾエート	3
エチルブチレート	15
エチルカプロエート	3
エチルエナントエート	17
ハイドロキシシトロネラル	4
メチルアンズラニレート	132
メチルサリシレート	13
ターピニルアセテート	10
トリルアルデヒド	3
プロピレンジリコール	718

計 1000

前記組成物1000gに $\beta$ -メチルチオアクリル酸エチル1gを加えることによつて、グレープの香気及び香味成分として非常に優れた新規な持続性香気組成物が得られた。同様な結果が、 $\beta$ -メチルチオアクリル酸エチルの代りに $\beta$ -メチルチオアクリル酸プロピル、 $\beta$ -メチルチオアクリル酸ブチル、 $\beta$ -メチルチオアクリル酸イソブチルおよび $\beta$ -メチルチオアクリル酸イソアミルを、  
 矢々、使用することによつて得られた。

## 実施例2

アップル様香気組成成分として下記の各成分(重量部)を混合した。

エチルアセテート	290
エチルブチレート	70
イソアミルアセテート	100
イソアミルプロピオネート	50
イソアミルアルコール	50
プロピルアルコール	30
イソアミルブチレート	70
トランス-2-ヘキセナール	20

エチルカプロエート	10
ヘキシルアセテート	20
ジエチルマロネート	50
イソアミルイソバレレート	30
ブチルアセテート	150
ブチリクアシド	15
カプロインクアシド	10
シトロネリルブチレート	15
ゲラニルアセテート	5
シス-5-ヘキセノール	15
1000	

前記組成物100gに $\beta$ -メチルチオアクリル酸エチルを0.8g加えることによつてリンゴの香気及び香味成分として非常に優れた新規な持続性組成物が得られた。同様な結果が、 $\beta$ -メチルチオアクリル酸エチルの代りに $\beta$ -メチルチオアクリル酸ブチル、 $\beta$ -メチルチオアクリル酸イソブチルおよび $\beta$ -メチルチオアクリル酸イソアミルを、  
 矢々、使用することによつて得られた。

## 実施例3

肉様香気・香味組成成分として下記の各成分(重量部)を混合した。

ビーフエキストラクト	600
植物性蛋白質加水分解物	100
マルトール	2
$\beta$ -メチルチオプロパナール (1%エタノール溶液)	10
オニオンエキストラクト	50
ポークエキストラクト	300
グルタミン酸ナトリウム	50
核酸系調味料	2
1114	

上記組成物100gに $\beta$ -メチルチオアクリル酸ブチル(1%エタノール溶液)4gを加えることによつて肉様の香気及び香味成分として非常に優れた新規な持続性香気組成物が得られた。同様な結果が $\beta$ -メチルチオアクリル酸イソブチル、 $\beta$ -メチルチオアクリル酸イソアミルおよび $\beta$ -メチルチオアクリル酸ベンジルを、  
 矢々、使用することによつて得られた。

## 実施例4

## 石鹸用組成物

新鮮な花様の香気組成物を下記の各成分(重量部)を混合することによつて製造した。

ベルガモットオイル	20
イラン・イランオイル	5
リナロール	25
ベンジルアセテート	5
ベンジルアルコール	32
ターピネオール	15
パラクレジルアセテート	1
シンナミツクアルコール	5
オイゲノール	4
ヘリオトロピン	4
アブソリュートジャスミン	2
118	

上記組成物99.5gに $\beta$ -メチルチオアクリル酸エチル0.5gを混合し香気組成物を製造した。  
 このものと、 $\beta$ -メチルチオアクリル酸エチルを付加しない組成物を、1重量%の割合で香気を付

されていない石鹸ペーストに試香、成型し石鹸を製造した。

$\beta$ -メチルチオアクリル酸エテルを加えた石鹸は、加えない石鹸に比べ、新鮮な花様香気较强的性及びすぐれた持続性を有していた。

同様な結果は、 $\beta$ -メチルチオアクリル酸ブチル、 $\beta$ -メチルチオアクリル酸イソブチル、 $\beta$ -メチルチオアクリル酸プロピル、 $\beta$ -メチルチオアクリル酸イソアミルおよび $\beta$ -メチルチオアクリル酸ベンジルを、夫々、使用することによつても得られた。

#### 比較試験例1

本発明に包含される化合物(1) $\beta$ -メチルチオアクリル酸エテルと、公知の(2) $\beta$ -メチルチオアクリル酸メチル(特開昭52-151121の記載化合物)の各々について、エチルアルコール10%溶液を作り、巾6mm、長さ120mmの匂い紙(口紙の1種)の先端から10mmおよび20mmの所にスポイトを用いて、上記の化合物(1)と(2)の各々についてエチルアルコール溶液を1滴づつ計2

滴(約0.0025g)を滴下した。この様にして付香した匂い紙について香気の強さ(残香)を経時的に比較検討した。

香気の強さ(残香)は、官能検査により、6人の官能検査員で4回繰り返して採点し、有意差の有無を解析し、化合物(1)と(2)の試料のうち、香気を強い(残香)と判定したものの試料数を検出表-2に示した。

該表-2の官能検査結果から、化合物(1) $\beta$ -メチルチオアクリル酸エテルは、公知物質(2)に比し著るしく持続性を有していることが分る。特に14日以降の官能検査結果では、官能検査員の全員が化合物(1)は(2)に比して高い持続性を有していると判定した。

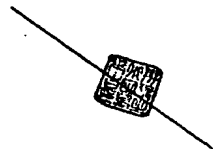


表 - 2

検査員 日数	A	B	C	D	E	F
	1	7	14	30		
	(=)	(=)	(=)	(=)	(=)	(=)
	(=)	(=)	(=)	(=)	(=)	(=)
	(=)	(=)	(=)	(=)	(=)	(=)
	(=)	(=)	(=)	(=)	(=)	(=)
	(=)	(=)	(=)	(=)	(=)	(=)

β-メチルチオアクリル酸エテル  
β-メチルチオアクリル酸メチル  
本発明品  
公知物質

#### 比較試験例2

実施例2で調製したアップル様香気組成物100gに本発明品 $\beta$ -メチルアクリル酸エテル(1)1.5gを加えることによつて、リンゴ様香気の増強された新規香味組成物(A)を調製した。同様に実施例2で調製したアップル様香気香味組成物100gに公知物質の $\beta$ -メチルアクリル酸メチル(2)1.5gを加えることによつてリンゴ様香気香味組成物(B)を調製した。

上記のリンゴ様香気香味組成物(A)と(B)の各々について、巾6mm、長さ20mmの匂い紙(口紙の1種)の先端から10mmおよび20mmの所にスポイトを用いて1滴(約0.004g)を滴下した。この様にして付香した匂い紙について、リンゴ様香気の強さ(残香)を経時的に比較検討した。香気の強さ(残香)は、官能検査により、6人の官能検査員で4回繰り返して採点し、有意差の有無を解析し、上記組成物(A)と(B)の試料のうち、リンゴ香気が強い(残)と判定したものの試料数を検出表-3に示した。



表- 3 の官能検査結果から、組成物 (A) は、組成物 (B) に比し前半の 7 日間位は、リンゴ様香気の強さ (残香) は、それほど顕著な差は認められないが、14 日以降の官能検査結果では、官能検査員の全員が組成物 (A) は組成物 (B) に比して、著しく高い持続性 (リンゴ様香気の強さ) を有していると判定した。

表 - 3

検査員 日数	A	B	C	D	E	F
1	(B)	(A)	(B)	(B)	(A)	(A)
7	(A)	(A)	(B)	(B)	(A)	(B)
14	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)
30	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)

## 比較試験例 3

実施例 4 で調製した花様の香気組成物 9.95 g に本発明品  $\beta$ -メチルチオアクリル酸エチル 1 g を混合し、新規な花様香気の増強された組成物 (A) を調製した。同様に実施例 4 で調製した花様の香気組成物 9.95 g に公知物質  $\beta$ -メチルチオアクリル酸メチル 1 g を混合し、花様香気組成物 (B) を調製した。

上記で調製した花様香気組成物 (A) と (B) の各々について 1 重量 % の割合で香気の付されていない石膏ペーストに賦香し、成型した石膏を調製した。この様にして調製した各々の石膏について、花様香気の強さ (残香) を経時的に比較検討した。

香気の強さ (残香) は、官能検査員より、6 人の官能検査員で 4 回繰り返して採点し、有意差の有無を解析し、上記組成物 (A) と (B) の試料のうち、花様香気が高い (残香) と判定したものの試料 No を表 4 に示した。

表- 4 の官能検査結果から、組成物 (A) は、

組成物 (B) に比し著しく持続性を有していることが分る。特に 14 日以降の官能検査結果では、官能検査員の全員が組成物 (A) は (B) に比し花様香気が高い持続性を有していると判定した。

表 - 4

検査員 日数	A	B	C	D	E	F
1	(B)	(A)	(A)	(B)	(A)	(B)
7	(A)	(A)	(A)	(B)	(A)	(B)
14	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)
30	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)